



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 41 28 118 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 41 28 118.7  
㉑ Anmeldetag: 24. 8. 91  
㉒ Offenlegungstag: 25. 2. 93

㉓ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 08 G 65/48**  
C 08 G 65/40  
C 08 G 63/66  
C 08 G 63/688  
C 08 G 63/685  
// C 08 G 75/20,75/18,  
61/12,73/10,75/12,  
C 08 J 5/00, C 08 L  
71:12

DE 41 28 118 A 1

㉔ Anmelder:  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

㉕ Erfinder:  
Wehrmann, Rolf, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE;  
Bohnenpoll, Martin, Dipl.-Chem. Dr., 5000 Köln, DE;  
Dhein, Rolf, Dipl.-Chem. Dr.; Karbach, Alexander,  
Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE

㉖ **Estergruppen enthaltende aromatische Polyether**

㉗ Die neuen Estergruppen enthaltenden aromatischen Polyether, die sich durch eine hohe Formstabilität auszeichnen, können zur Herstellung von Formkörpern aller Art verwendet werden.

DE 41 28 118 A 1

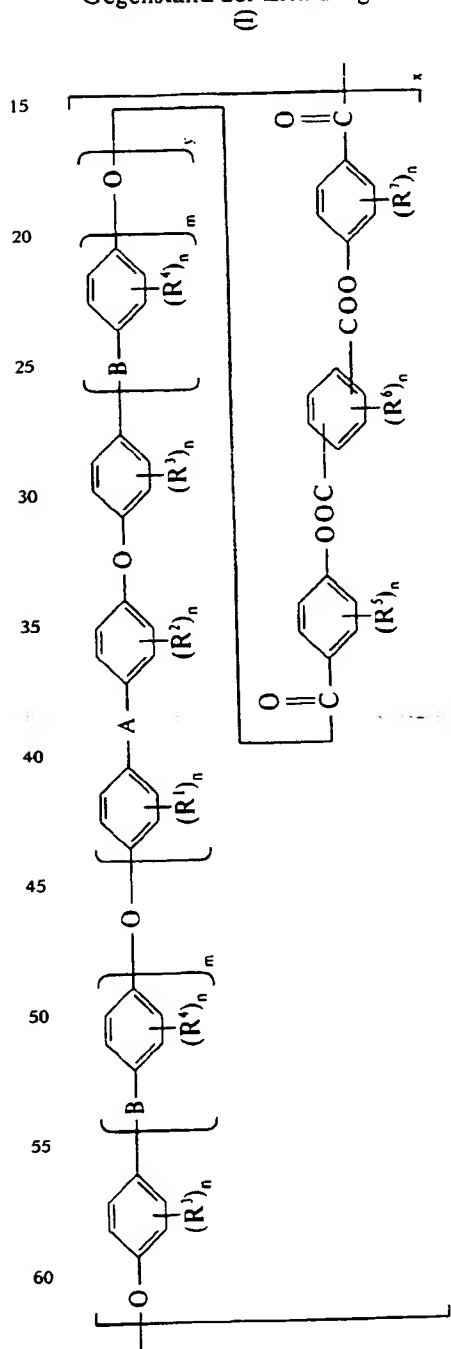
## Beschreibung

Die Erfindung betrifft modifizierte aromatische Polyether, mit definiertem Aufbau, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung von Formkörpern.

Aromatische Polyether, z. B. Polyphenylenoxid, Polyethersulfone, Polyetherketone und Polyetheramide sind hochwärmefestbeständige Polymere. Sie sind wenig oxidationsempfindlich, schwer entflammbar und besitzen ein hervorragendes mechanisches Eigenschaftsniveau. Teilkristalline Polyarylenether, z. B. Polyetheretherketone, weisen zudem eine große Chemikalien- und Lösemittelresistenz auf.

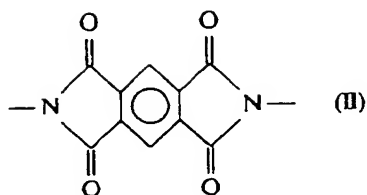
Dies gilt jedoch nicht für amorphe Produkte wie z. B. die kommerziellen Polysulfone Ultrason® (BASF) oder Udel® (Amoco).

Gegenstand der Erfindung sind modifizierte aromatische Polyether der Formel (I)

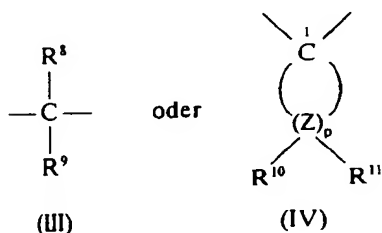


worin

$R^1$  bis  $R^7$  gleich oder verschieden sind und für Halogene, vorzugsweise Fluor, Chlor und Brom, sowie Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, vorzugsweise Methyl und Ethyl,  $C_6$ - $C_{12}$ -Aryl, vorzugsweise Phenyl und Biphenyl, oder  $C_7$ - $C_{12}$ -Aralkyl, vorzugsweise Methylphenyl und Ethylphenyl, stehen, A für  $SO_2$ , CO, SO oder



bevorzugt für CO und SO<sub>2</sub>, steht,  
B eine chemische Bindung, CO, O, S, SO<sub>2</sub>,



bedeutet, worin

R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und für Halogen, bevorzugt Fluor, Chlor und Brom, sowie Wasserstoff, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl, bevorzugt Methyl und Ethyl, oder C<sub>5</sub>–C<sub>12</sub>-Cycloalkyl mit gegebenenfalls einem oder mehreren Alkylsubstituenten wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclopentyl und Methylcyclohexyl, stehen,

p 4, 5, 6 oder 7, bevorzugt 4 oder 5, ist,

R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> für jedes Z individuell wählbar sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkyl, bevorzugt H oder Methyl, bedeuten und

Z Kohlenstoff bedeutet,

mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z die Reste R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gleichzeitig Alkyl sind,

n unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3, 4 vorzugsweise 0, 1 oder 2 bedeuten,

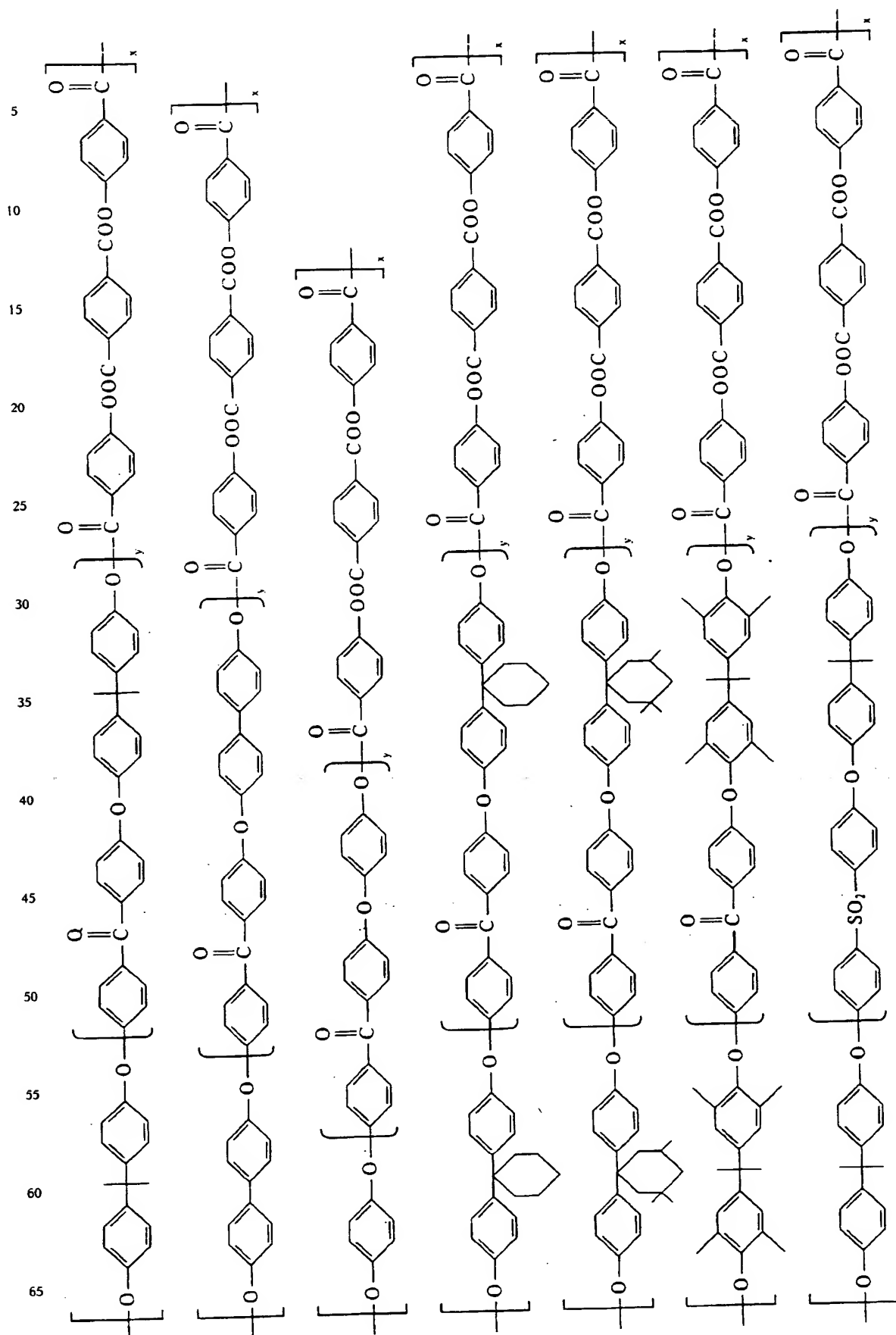
m 0, 1, 2, 3 vorzugsweise 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 1, und

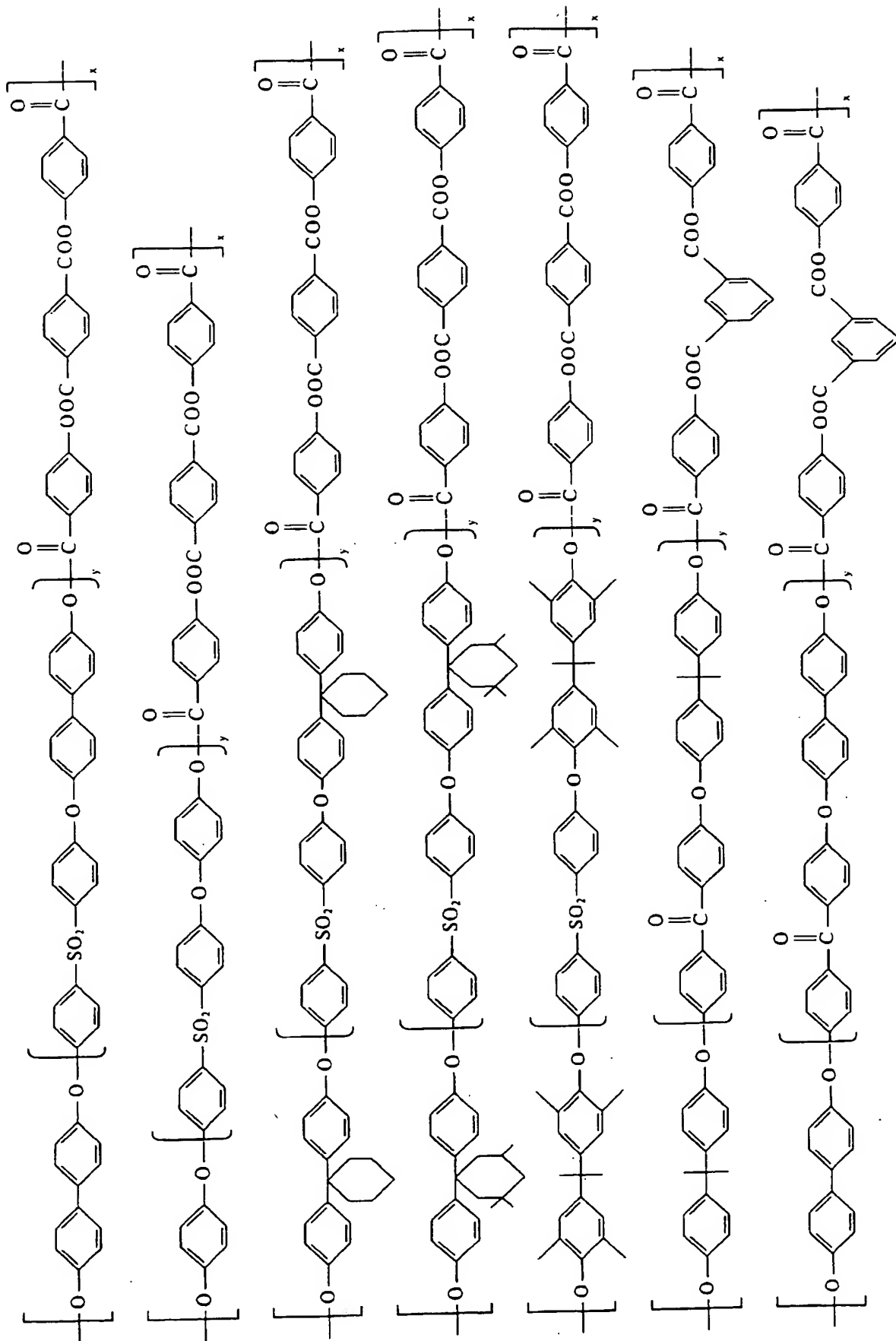
y eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 40, und

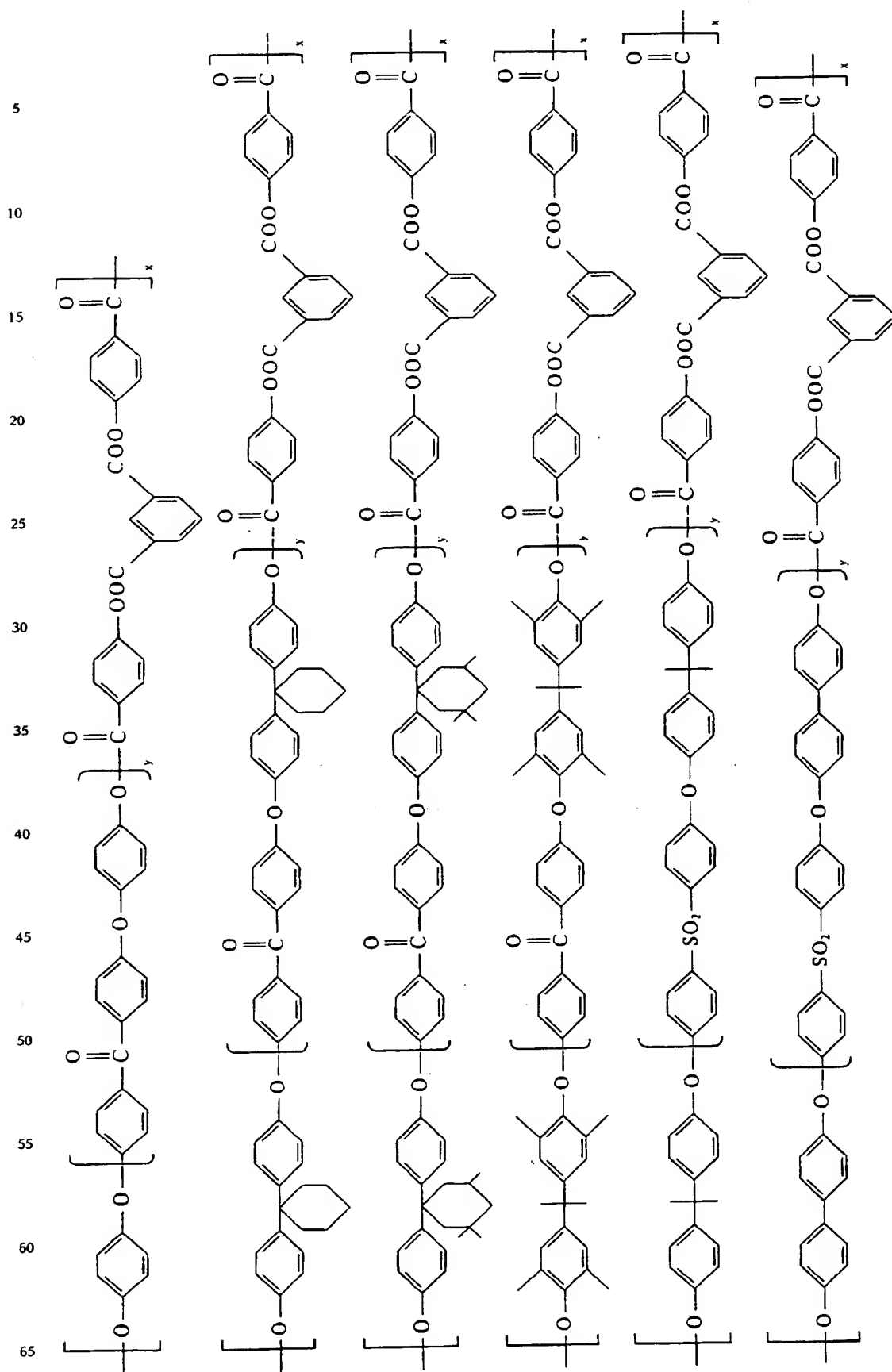
x eine ganze Zahl von 1 bis 50, bevorzugt von 2 bis 40 bedeuten.

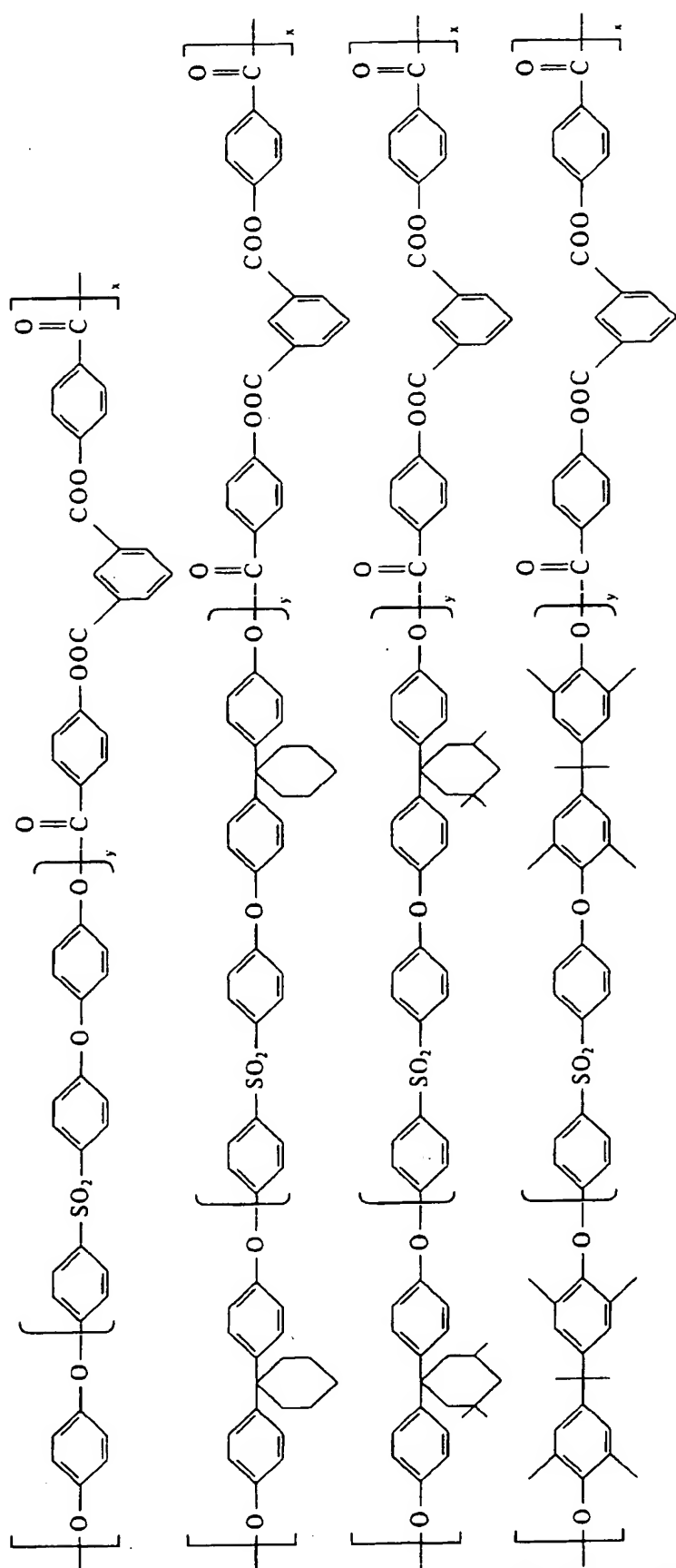
In Formel (IV) sind bevorzugt an 1 bis 2 Atomen Z, insbesondere nur an einem Atom Z, R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gleichzeitig Alkyl. Die Z-Atome in α-Stellung zu dem Diphenyl-substituierten C-Atom (C–1) sind bevorzugt nicht Dialkyl-substituiert, dagegen ist die Alkyldisubstitution in β-Stellung zu C–1 bevorzugt.

Als bevorzugte modifizierte aromatische Polyether seien formelmäßig genannt:

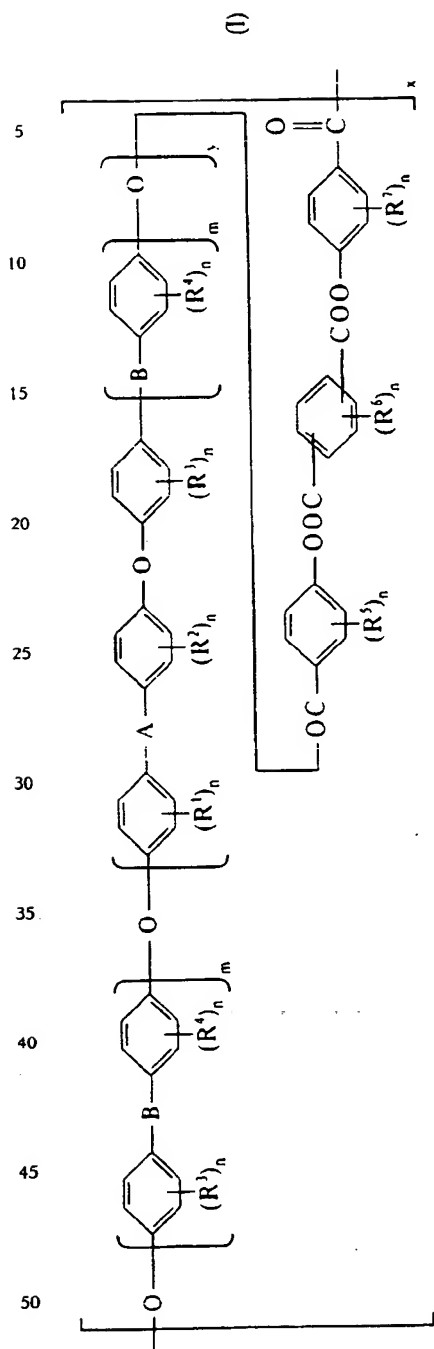






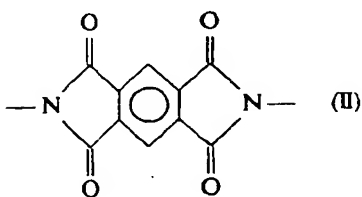


Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der neuen Estergruppen enthalten-  
den aromatischen Polyether der Formel (I)



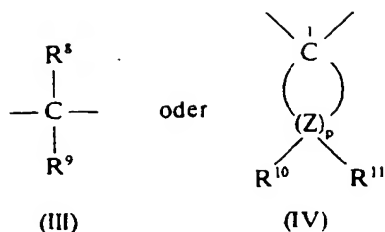
worin

R<sup>1</sup> bis R<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und für Halogen, vorzugsweise Fluor, Chlor und Brom, sowie Wasserstoff, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl, vorzugsweise Methyl und Ethyl, C<sub>6</sub>–C<sub>12</sub>-Aryl, vorzugsweise Phenyl und Biphenyl, oder C<sub>7</sub>–C<sub>12</sub>-Aralkyl, vorzugsweise Methylphenyl und Ethylphenyl, stehen, A für SO<sub>2</sub>, CO, SO oder



bevorzugt für CO und SO<sub>2</sub>, steht, B eine chemische Bindung, CO, O, S, SO<sub>2</sub>,





bedeutet, worin

$\text{R}^8$  und  $\text{R}^9$  gleich oder verschieden sind und für Halogen, bevorzugt Fluor, Chlor und Brom, sowie Wasserstoff,  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkyl, bevorzugt Methyl und Ethyl, oder  $\text{C}_5$ – $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl mit gegebenenfalls einem oder mehreren Alkylsubstituenten, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclopentyl und Methylcyclohexyl, stehen,

$p$  für die Zahl 4, 5, 6, 7 steht, bevorzugt 4 oder 5 ist,

$\text{R}^{10}$  und  $\text{R}^{11}$  für jedes  $\text{Z}$  individuell wählbar sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ – $\text{C}_6$ -Alkyl, bevorzugt H oder Methyl, bedeuten und

$\text{Z}$  Kohlenstoff bedeutet,

mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom  $\text{Z}$  die Reste  $\text{R}^{10}$  und  $\text{R}^{11}$  gleichzeitig Alkyl sind,

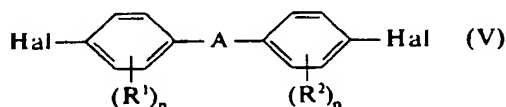
$n$  0, 1, 2, 3, 4 vorzugsweise 0, 1 oder 2,

$m$  0, 1, 2, 3, vorzugsweise 0, 1 oder 2, besonders bevorzugt 0 oder 1, bedeuten und

$y$  eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise von 2 bis 40, und

$x$  eine ganze Zahl von 1 bis 50, bevorzugt von 2 bis 40, bedeuten,

das dadurch gekennzeichnet ist, daß aromatische Dihalogenide der Formel (V)

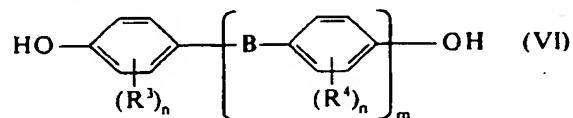


worin

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{A}$  und  $n$  die zuvor genannte Bedeutung besitzen und

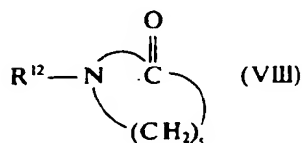
$\text{Hal}$  für Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise Fluor oder Chlor steht,

mit aromatischen Bisphenolen der allgemeinen Formel (VI)



worin  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{B}$ ,  $m$  und  $n$  die zuvor genannte Bedeutung besitzen,

in Gegenwart von 1 bis 1,5 Äquivalenten basischer Katalysatoren, bezogen auf Dihydroxyverbindungen der allgemeinen Formel (VI) und (VII), und in Gegenwart von dipolaren, aprotischen Lösungsmitteln der Formeln (VIII) und/oder (IX)



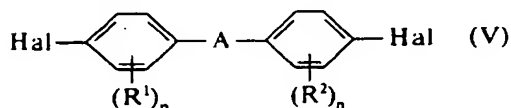
in welchen

$\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^{13}$  und  $\text{R}^{14}$  gleich oder verschieden sind und für  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_5$ – $\text{C}_7$ -Cycloalkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl und Propyl, sowie  $\text{C}_6$ – $\text{C}_{20}$ -Aryl, bevorzugt Phenyl, stehen,

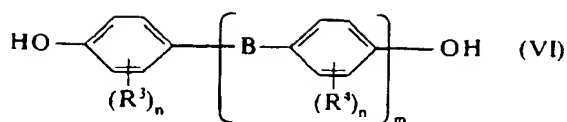
$\text{Q}$  eine Sulfoxid- oder Sulfongruppe bedeutet und

$s$  für die Zahlen 3, 4 oder 5, bevorzugt 3 oder 5, steht,

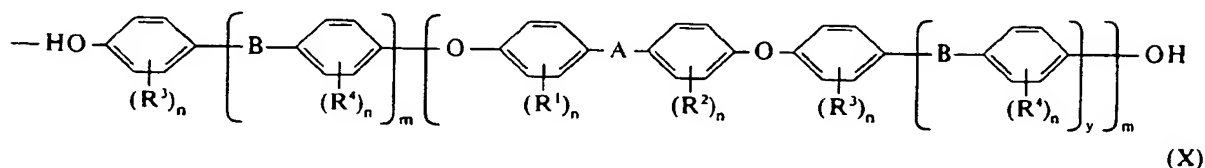
durch geeignete Wahl des Verhältnisses von Dihalogenverbindung (V)



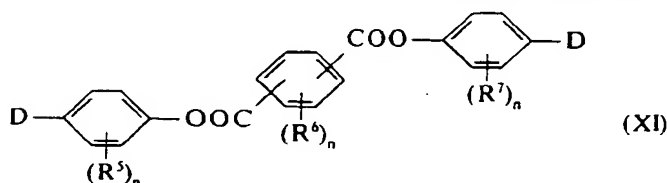
und aromatischen Bisphenolen der Formel (VI)



in der Art umgesetzt werden, daß Hydroxylgruppen-terminierte aromatische Polyether der Formel (X)



entstehen, die in einem weiteren Schritt durch Umsetzung mit einer bifunktionellen Verbindung der Formel (XI)



worin

D für

COCl, COOH, COOCH<sub>3</sub>, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, COOC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, bevorzugt COCl, COOH, COOCH<sub>3</sub> steht, besonders

bevorzugt COCl steht, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und n die in Formel (I) angegebene Bedeutung haben,

zu hochmolekularen modifizierten aromatischen Polyethern der Formel (I) umgesetzt werden.

Beispiele für einzusetzende aromatische Dihalogenverbindungen der Formel (V) sind 4,4'-Dichlordiphenylsulfon, 4,4'-Difluordiphenylsulfon, 4,4'-Difluorbenzophenon und/oder 4,4'-Dichlorbenzophenon.

Geeignete Diphenole der Formel (VI) sind z. B.

Hydrochinon,

Methylhydrochinon,

Phenylhydrochinon,

Resorcin,

Dihydroxybiphenyle,

Bis-(hydroxyphenyl)-alkane,

Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane,

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide,

Bis-(hydroxyphenyl)-ether,

Bis-(hydroxyphenyl)-ketone,

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide,

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide,

α,α'-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole

sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen.

Diese und weitere geeignete andere Diphenole (III) sind z. B. in den US-A 30 28 365, 29 99 835, 31 48 172, 20 69 560, 32 75 601, 29 91 273, 32 71 367, 30 62 781, 29 70 131, 20 69 573 und 29 99 846, in den deutschen Offenlegungsschriften 15 70 703, 20 63 050, 20 63 052, 22 11 095 sowie der deutschen Patentanmeldung P 38 32 396.6, der französischen Patentschrift 15 61 518, der JP-OS 62 039/86, 62 040/86 und 1 05 550/86 und in der Monographie "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964", beschrieben.

Bevorzugte andere Diphenole sind beispielsweise:

4,4'-Dihydroxybiphenyl,

2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan,

2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,

1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,

α,α'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,

2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan,

2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan,

Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan,

2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan,

Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon,

2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,

1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,

α,α'-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,

2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan,  
 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan,  
 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan,  
 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan,  
 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan,  
 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan,  
 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,  
 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon,  
 1,6-, 1,7-, 2,6-, 2,7-Naphthalindiol,  
 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und  
 4,4'-Dihydroxybenzophenon.

5

10

Als weitere Bisphenolkomponenten bei der Herstellung der Estergruppen enthaltenden aromatischen Polyether sind

15

3,3,5-Trimethyl-1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,  
 3,3,5-Trimethyl-1,1-bis-(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-cyclohexan,  
 3,3,5,5-Tetramethyl-1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,  
 3,3,5,5-Tetramethyl-1,1-bis-(4-hydroxy-2,5-dimethylphenyl)-cyclohexan,  
 3,3,5-Trimethyl-1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclopentan und  
 3,3,5-Trimethyl-1,1-bis-(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-cyclopentan

20

geeignet.

Als dipolare, aprotische Lösungsmittel der Formel (VIII) können beispielsweise N-Methylpyrrolidon und/oder N-Methylcaprolactam eingesetzt werden.

25

Als Lösungsmittel der Formel (IX) können eingesetzt werden Dimethylsulfoxid, Diphenylsulfon und/oder Sulfolan.

Als geeignete basische Katalysatoren sind zu erwähnen die (Erd)Alkalisalze, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriummethanolat, Kaliumcarbonat und/oder Kaliumhydrogencarbonat.

Vor der erfindungsgemäßen Umsetzung (Kondensation) kann das Reaktionsgemisch azeotrop entwässert werden. Diese Verfahrensweise birgt einige Vorteile. Zur Entwässerung wird ein übliches Schleppmittel, wie Toluol, Mesitylen, Chlornaphthalin, Dichlorbenzol und/oder andere bekannte Schleppmittel, dem Reaktionsgemisch zugesetzt. Die Umsetzung wird bevorzugt unter Inertgasatmosphäre, beispielsweise in Gegenwart von Stickstoff und/oder Argon, durchgeführt. Mit fortschreitender Kondensation wird die Reaktionstemperatur sukzessive erhöht, vorzugsweise auf Temperaturen im Bereich von 145 bis 280°C. Dabei wird das Wasser und das zugegebene Schleppmittel aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Ein allmählicher Viskositätsanstieg kann beobachtet werden.

30

35

Das Polymere wird anschließend aus dem Reaktionsgemisch durch eine übliche Fällreaktion, z. B. durch Zugabe von Alkoholen oder Alkohol/Wasser-Gemischen, z. B. durch Zugabe von Methanol, Ethanol oder Isopropanol, gefällt.

40

Gegebenenfalls kann das Reaktionsgemisch, insbesondere wenn sehr hochviskose Lösungen vorliegen, beispielsweise mit dem polaren Reaktionslösungsmittel oder einem anderen Lösungsmittel für den Polyether verdünnt und dann filtriert werden. Die Isolierung des Polymeren gelingt dann in üblicher Weise.

Anwendbare Synthesemethoden zur Generierung der Hydroxylgruppen-terminierten aromatischen Polyether sind z. B. beschrieben in DE-A 36 23 319 und EP-A 02 14 612. Die Molekulargewichte können durch das Verhältnis von Dihalogenverbindung (V) zu Bisphenol (VI) in breitem Umfang eingestellt werden.

45

Die Umsetzung der Hydroxylgruppen-terminierten aromatischen Polyether der Formel (X) mit bifunktionellen Verbindungen der Formel (XI) erfolgt nach literaturbekannten Methoden, wie z. B. A. Bilibin et al., Makromol. Chem., Rapid Communications 10, S. 249; A. Bilibin et al., Makromol. Chem., Bd. 186, 1985, 1575; bzw. US-A 44 40 945.

50

Sie kann in Substanz oder in Lösung durchgeführt werden. Als geeignete Lösemittel können z. B. Diphenylether oder 1-Chlornaphthalin verwendet werden. In den Fällen, in denen Lösemittel verwendet werden, erfolgt die Isolierung der modifizierten aromatischen Polyether z. B. durch Ausfällung in geeigneten Lösemitteln wie Alkoholen oder Ketonen.

Die erfindungsgemäßen aromatischen Polyether haben mittlere Molekulargewichte  $M_w$  [Gewichtsmittel, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) mit Polystyrol als Standard] von 600 bis 300 000, insbesondere von 1000 bis 200 000 und speziell von 2000 bis 100 000.

55

Die erfindungsgemäßen modifizierten Polyether zeichnen sich durch hohe Glas temperatures und Wärmeformbeständigkeit aus.

Sie können zur Herstellung von Formkörpern aller Art verwendet werden. Solche Formkörper können beispielsweise hergestellt werden durch Extrusion, Spritzgießen, Sintern oder Verpressen in bekannter Weise. Die modifizierten aromatischen Polyether sind überall dort einsetzbar, wo hohe Formstabilität gefordert ist, beispielsweise auf dem Gebiet der Elektrotechnik und Elektronik, dem Fahrzeugbau, in der Luft- und Raumfahrt, für Sportgeräte sowie für Funktionsteile und Geschirre für Mikrowellenherde. Des weiteren zur Herstellung von sterilisierbaren medizinischen Geräten, Kaffeemaschinenteilen, Eierkochern, Heißwasserbehältern, Heißwasserleitungen und -pumpen sowie Haartrocknern.

60

65

Den erfindungsgemäßen modifizierten Polyethern können noch übliche Additive, wie Weichmacher, Entformungsmittel, Stabilisatoren, wie UV-Absorber oder Antioxidantien, Intumeszenzhilfsmittel (Flammschutzmit-

tel), Verstärkungsfasern, wie Glasfasern, Kohlenstofffasern oder Aramidfasern, Füllstoffe, anorganische und organische Pigmente, keramische Grundstoffe sowie Ruß zugesetzt werden. Die Mengen der zuzusetzenden Additive können leicht durch Vorversuche bestimmt werden und hängen u. a. vom jeweiligen Verwendungszweck der Formkörper ab. Üblich sind Mengen bis zu 80, bevorzugt bis zu 60, besonders bevorzugt bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpolymer. Es ist zweckmäßig, die Additive vor der Verarbeitung den erfindungsgemäßen Polyethern zuzusetzen.

## Beispiele

### Beispiel 1

#### Herstellung eines Hydroxylgruppen-terminierten Polyethersulfons

230 g (0,8 Mol) 4,4'-Dichlordiphenylsulfon, 228 g (1,0 Mol) Bisphenol A, 180 g (1,3 Mol)  $K_2CO_3$  werden in 1000 ml NMP und 500 ml Toluol vorgelegt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht am Wasserabscheider bei 145—155°C erhitzt und das entstehende Reaktionswasser ausgekreist.

Anschließend wird die Innentemperatur durch Abnahme des Toluols schrittweise auf 185°C erhöht. Bei dieser Temperatur wird 6 h nachgerührt und anschließend die Temperatur für eine Stunde auf 195°C erhöht. Das Reaktionsgemisch wird in ca. 8 Liter  $H_2O/CH_3OH$  (1 : 1) gefällt, abgesaugt, in 2 Liter  $CH_2Cl_2$  aufgenommen, mit verdünnter HCl angesäuert, mit  $H_2O$  neutral gewaschen, etwas eingesaugt und in Methanol gefällt und isoliert.

Das Produkt besitzt eine Glasstemperatur von 124°C (bestimmt durch DSC, zweites Aufheizen).

### Beispiel 2

#### Herstellung eines Hydroxylgruppen-terminierten Polyetherketons

349,1 g (1,6 Mol) 4,4'-Difluorbenzophenon, 456,0 g (2,0 Mol) Bisphenol A und 360 g (2,6 Mol)  $K_2CO_3$  werden in 2 Liter NMP und 1 Liter Toluol analog der Verfahrensweise von Beispiel 1 umgesetzt. Das erhaltene Produkt besitzt eine Glasstemperatur von 104°C.

### Beispiel 3

#### Herstellung eines modifizierten Polysulfons aus dem Produkt aus Beispiel 1 und 4,4'-(Terephthaloyldioxy)dibenzolsäuredichlorid

24,0 g (0,01 Mol) Polymer aus Beispiel 1 und 4,43 g (0,01 Mol) Säuredichlorid werden in 250 ml 1-Chlornaphthalin drei Stunden unter Stickstoff am Rückfluß gekocht. Die heiße Lösung wird in einen Liter Methanol gegossen und der ausgefallene Feststoff abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Die Glasstemperatur des Produktes beträgt 191°C.

### Beispiel 4

Auf analoge Weise wird aus dem Polymer aus Beispiel 1 und 4,4'-(Isophthaloyldioxy)dibenzolsäurechlorid ein modifiziertes Polysulfon mit einer Glasstemperatur von 191°C hergestellt.

### Beispiel 5

#### Herstellung eines modifizierten Polyetherketons aus dem Polymer aus Beispiel 2 und 4,4'-(Terephthaloyldioxy)dibenzolsäuredichlorid

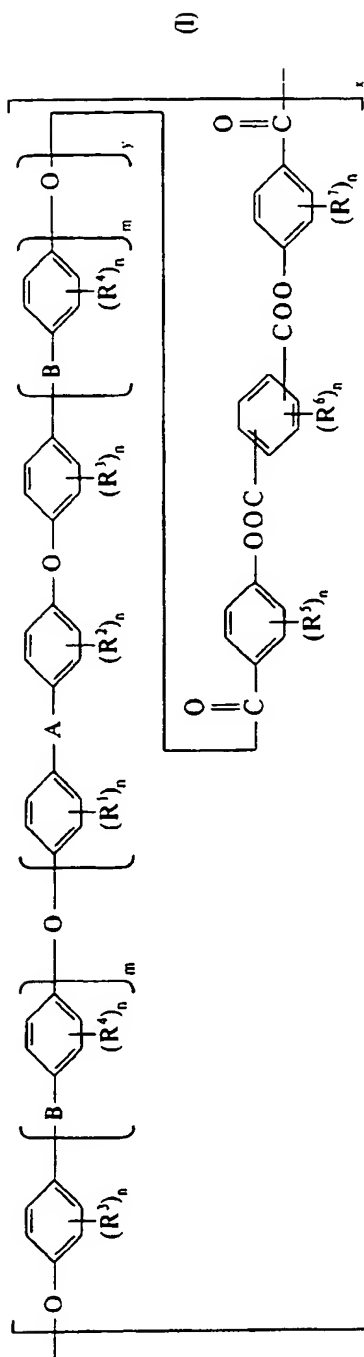
24,4 g (0,01 Mol) Polymer aus Beispiel 2 und 4,43 g (0,01 Mol) 4,4'-Terephthaloyldioxydibenzolsäuredichlorid werden in 250 ml 1-Chlornaphthalin drei Stunden unter Stickstoff am Rückfluß gekocht. Die heiße Lösung wird in einen Liter Methanol gegossen und der ausgefallene Feststoff abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Die Glasstemperatur des Produktes beträgt 164°C.

### Beispiel 6

Auf analoge Weise wird aus dem Polymer aus Beispiel 2 und 4,4'-(Isophthaloyldioxy)dibenzolsäuredichlorid ein modifiziertes Polyetherketon mit einer Glasstemperatur von 161°C hergestellt.

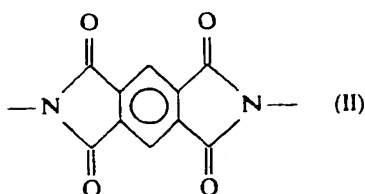
## Patentansprüche

### 1. Aromatische Polyether der Formel (I)

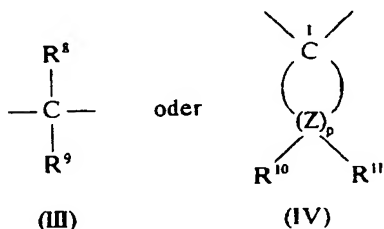


worin

$R^1$  bis  $R^7$  gleich oder verschieden sind und für Halogen, vorzugsweise Fluor, Chlor und Brom, sowie Wasserstoff,  $C_1$ – $C_4$ -Alkyl, vorzugsweise Methyl und Ethyl,  $C_6$ – $C_{12}$ -Aryl, vorzugsweise Phenyl und Biphenyl, oder  $C_7$ – $C_{12}$ -Aralkyl, vorzugsweise Methylphenyl und Ethylphenyl, stehen,  
A für  $SO_2$ , CO, SO oder



bevorzugt für CO und  $SO_2$ , steht,  
B eine chemische Bindung, CO, O, S,  $SO_2$ ,



bedeutet, worin

$R^8$  und  $R^9$  gleich oder verschieden sind und für Halogen sowie Wasserstoff,  $C_1$ – $C_4$ -Alkyl oder  $C_5$ – $C_{12}$ -Cycloalkyl mit gegebenenfalls einem oder mehreren Alkylsubstituenten, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclopentyl und Methylcyclohexyl, stehen,

$p$  4, 5, 6 oder 7 ist,

$R^{10}$  und  $R^{11}$  für jedes Z individuell wählbar sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ – $C_6$ -Alkyl, bevorzugt H oder Methyl, bedeuten und

Z Kohlenstoff bedeutet,

mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z die Reste  $R^{10}$  und  $R^{11}$  gleichzeitig Alkyl sind,

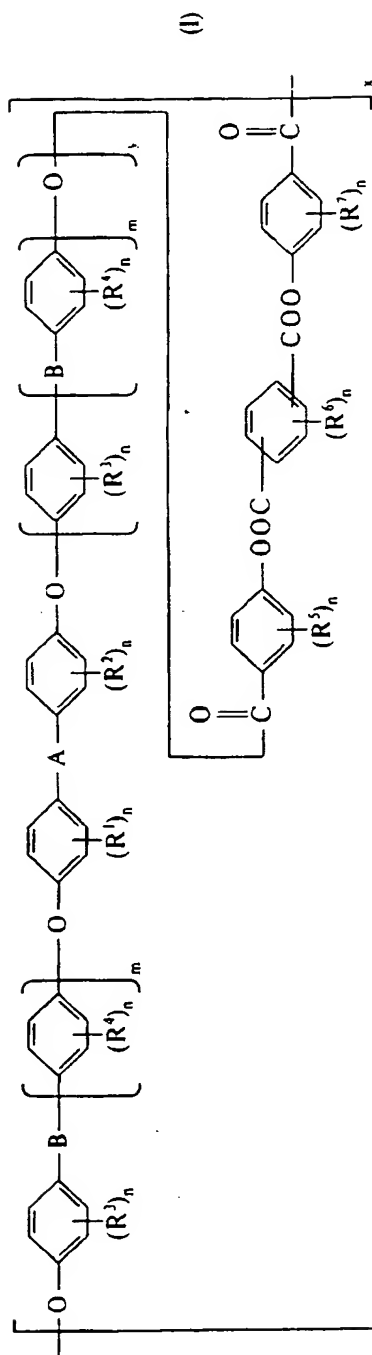
$n$  unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3, 4 bedeuten,

$m$  0, 1, 2, 3 und

$y$  eine ganze Zahl von 1 bis 50 ist und

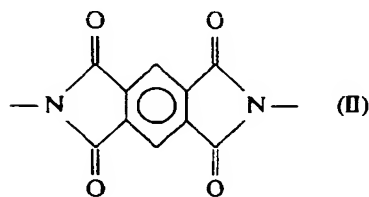
$x$  eine ganze Zahl von 1 bis 50 ist.

2. Verfahren zur Herstellung der modifizierten aromatischen Polyether der Formel (I)



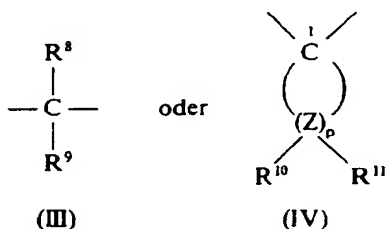
worin

R<sup>1</sup> bis R<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und für Halogen sowie Wasserstoff, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>–C<sub>12</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>–C<sub>12</sub>-Aryl stehen,  
A für SO<sub>2</sub>, CC<sub>2</sub>, SO oder



steht,

B eine chemische Bindung, CO, O, S, SO<sub>2</sub>,



bedeutet, worin

R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und für Halogen sowie Wasserstoff, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>–C<sub>12</sub>-Cycloalkyl mit gegebenenfalls einem oder mehreren Alkylsubstituenten, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclopentyl und Methylcyclohexyl, stehen,

p für die Zahlen 4, 5, 6, 7 steht,

R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> für jedes Z individuell wählbar sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkyl bedeuten und

Z Kohlenstoff bedeutet,

mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z die Reste R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gleichzeitig Alkyl sind,

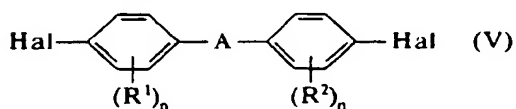
n 0, 1, 2, 3, 4,

m 0, 1, 2, 3 bedeuten und

y eine ganze Zahl von 1 bis 50,

x eine ganze Zahl von 1 bis 50 bedeuten,

das dadurch gekennzeichnet ist, daß aromatische Dihalogenide der Formel (V)

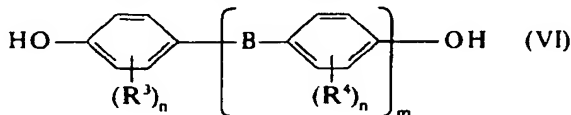


worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, A und n die zuvor genannten Bedeutungen besitzen und

Hal für Fluor, Chlor oder Brom steht,

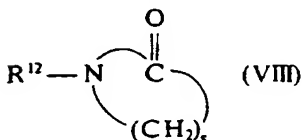
mit aromatischen Bisphenolen der Formel (VI)



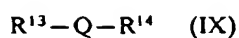
worin

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, B, m und n die zuvor genannten Bedeutungen besitzen,

in Gegenwart von 1 bis 1,5 Äquivalenten basischer Katalysatoren, bezogen auf Dihydroxyverbindungen der allgemeinen Formeln (VI) und (VII), und in Gegenwart von dipolaren, aprotischen Lösungsmitteln der Formeln (VIII) und/oder (IX)







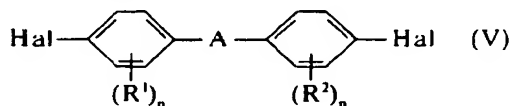
in welchen

$R^{12}$ ,  $R^{13}$  und  $R^{14}$  gleich oder verschieden sind und für  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_5-C_7$ -Cycloalkyl sowie  $C_6-C_{20}$ -Aryl stehen,

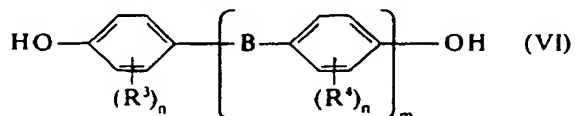
Q eine Sulfoxid- oder Sulfongruppe bedeutet und

s für die Zahlen 3, 4 oder 5 steht,

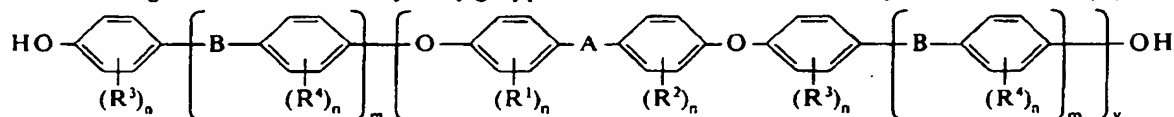
durch geeignete Wahl des Verhältnisses von Dihalogenverbindung (V)



und aromatischen Bisphenolen der Formel (VI)

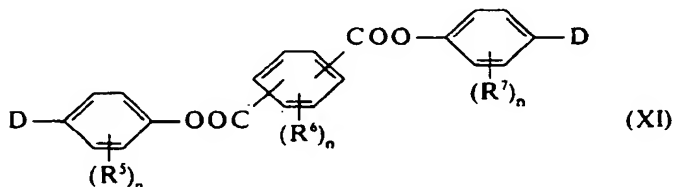


in der Art umgesetzt werden, daß Hydroxylgruppen-terminierte aromatische Polyether der Formel (X)



(I)

entstehen, die in einem weiteren Schritt durch Umsetzung mit einer bifunktionellen Verbindung der Formel (XI)



worin

D für  $\text{COCl}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{COOCH}_3$ ,  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{COOC}_3\text{H}_7$ ,  $\text{COOC}_4\text{H}_9$  steht,

$R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $n$  die in Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben,

zu hochmolekularen modifizierten aromatischen Polyethern der Formel (I) umgesetzt werden.

3. Verwendung der aromatischen Polyether nach Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern.

- Leerseite -